

Cationic diazacyanine dyes.

Patent number: EP0624628
Publication date: 1994-11-17
Inventor: MEISEL KARLHEINRICH DR (DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
 - international: C09B44/14; C09B44/00; (IPC1-7): D06P1/41; D06P3/24; D06P3/52; D06P3/70; C09B44/14
 - european: C09B44/14
Application number: EP19940106398 19940425
Priority number(s): DE19934315383 19930508

Also published as:

 JP6329934 (A)
 DE4315383 (A1)

Cited documents:

 US3585182
 DE2643639
 US3515715
 EP0055224
 FR1486066

[Report a data error here](#)**Abstract of EP0624628**

Novel cationic diazacyanine dyes of the formula (I) where R<1> is optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl, R<2> is hydrogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl, R<3> is optionally substituted alkoxy carbonyl, optionally substituted aminocarbonyl or cyano, R<4> is hydrogen or optionally substituted alkyl, R<5> is optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl, R<6> is hydrogen, optionally substituted alkyl, halogen, amino optionally substituted by alkyl or aryl, which in turn can each be optionally substituted, cyano, nitro, optionally substituted alkoxy carbonyl, optionally substituted alkyl carbonyl, optionally substituted aralkyl carbonyl, optionally substituted alkylsulphonyl, optionally substituted aralkylsulphonyl, optionally substituted arylsulphonyl or aminosulphonyl optionally substituted by alkyl or aryl, which in turn can each be optionally substituted, and X<(-)> is an equivalent of an anion customary in dyestuff chemistry, a process for their preparation and their use for dyeing and printing textile fibre materials.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 624 628 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 94106398.4

⑮ Int. Cl. 5: **C09B 44/14, //D06P3/24,
D06P3/52, D06P3/70, D06P1/41**

⑭ Anmeldetag: 25.04.94

⑯ Priorität: 08.05.93 DE 4315383

⑰ Anmelder: **BAYER AG**

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.11.94 Patentblatt 94/46

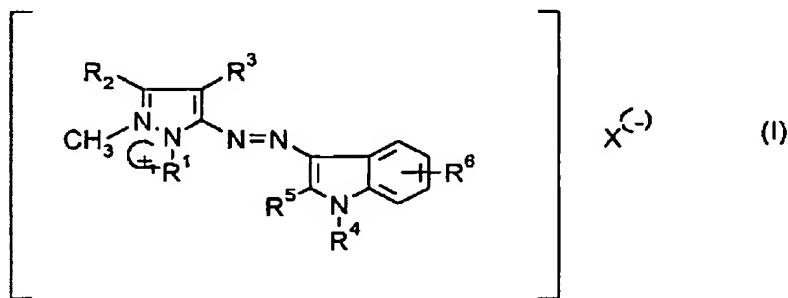
D-51368 Leverkusen (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

⑰ Erfinder: **Melsel, Karlheinrich, Dr.
Engstenberger Höhe 11
D-51519 Odenthal (DE)**

⑯ Kationische Diazacyaninfarbstoffe.

⑯ Neue kationische Diazacyaninfarbstoffe der Formel (I)



In der

- R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
- R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
- R³ für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl oder Cyano,
- R⁴ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
- R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
- R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Amino, Cyano, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Aminosulfonyl und
- X[⊖] für ein Äquivalent eines in der Farbstoffchemie üblichen Anions stehen,
ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben und Bedrucken von Textilfasermaterialien.

EP 0 624 628 A1

EP 0 624 628 A1

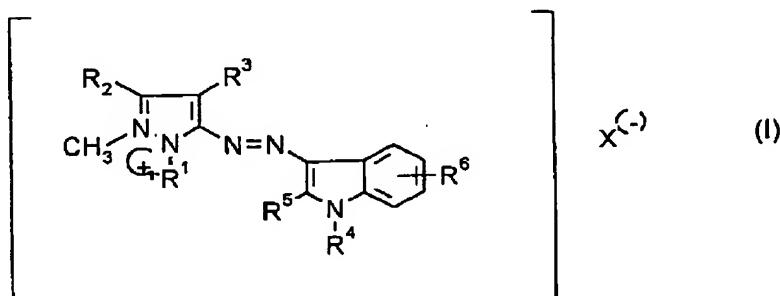
Die vorliegende Erfindung betrifft neue kationische Diazacyaninfarbstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung, ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von Textilfasermaterialien und Textilfasermaterialien, welche mit den neuen kationischen Diazacyaninfarbstoffen gefärbt oder bedruckt sind.

Es wurden kationische Diazacyaninfarbstoffe der Formel (I) gefunden

5

10

15



20

in der

R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
 R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

25

R³ für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl oder Cyano,

30

R⁴ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
 R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,
 R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Amino, Cyano, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Aminosulfonyl und

35

X[⊖] für ein Äquivalent eines in der Farbstoffchemie üblichen Anions stehen.

Bei den Alkylgruppen, bei substituierten Alkylgruppen und solchen in kombinierten Molekülteilen, die Alkylgruppen enthalten, wie in Alkoxy carbonyl, durch Alkyl substituiertes Amino, Alkyl carbonyl, Aralkyl carbonyl, Alkylsulfonyl, Aralkylsulfonyl und durch Alkyl substituiertes Aminosulfonyl, kann es sich beispielsweise um C₁-C₆-Alkylgruppen handeln.

40

Bei den Arylgruppen, bei substituierten Arylgruppen und solchen in kombinierten Molekülteilen, die Arylgruppen enthalten, wie durch Aryl substituiertes Amino, Aralkyl carbonyl, Aralkylsulfonyl, Arylsulfonyl und durch Aryl substituiertes Aminosulfonyl, kann es sich beispielsweise um C₆-C₁₀-Arylgruppen handeln.

45

Bei Halogengruppen, auch solchen in kombinierten Molekülteilen, die Halogengruppen enthalten, wie durch Halogen substituiertes Alkyl oder Phenoxy, kann es sich beispielsweise um Fluor, Chlor oder Brom handeln. Besonders bevorzugt ist Chlor.

In der Farbstoffchemie übliche Anionen sind beispielsweise Chlorid, Bromid, Sulfat, Methylsulfat, Acetat, Lactat, Tetrafluoroborat, Trichlorzinkat, Tetrachlorzinkat und Tetrachlorferrat.

Bei bevorzugten Farbstoffen der Formel (I) steht

50

R¹ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, Hydroxy, Carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Amino, Aminocarbonyl, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy sulfonyl, C₆-C₁₀-Arylsulfonyloxy-C₁-C₄-Alkyl der Formel Aryl-SO₂-O-alkyl-, Phenoxysulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert ist,

55

wobei bei Phenylsubstituenten das Phenyl gegebenenfalls ein- bis viermal durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkoxy der Formel Aryl-alkoxy-, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Acetyl oder Benzoyl substituiert sein kann, Aminocarbonyl, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert sein kann, wobei bei Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe

EP 0 624 628 A1

gegebenenfalls ihrerseits ein- bis zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, und

wobei bei Amino-, Aminocarbonyl- oder Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls jeweils ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann, oder

für Phenyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkoxy der Formel Alkoxy-aryl-, Amino, Aminocarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₆-C₁₀-Arylsulfonyl-oxy-C₁-C₄-alkyl der Formel Aryl-SO₂-O-Alkyl-, Sulfonyl, Phenoxy sulfonyl, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Carboxyl substituiert ist,

wobei Aminosubstituenten gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein können und

wobei bei Aminocarbonyl- und Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls jeweils ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,

R² für Wasserstoff für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann wie bei der Definition von Alkyl bei R¹ angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann wie bei der Definition von Phenyl bei R¹ angegeben,

R³ für C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl substituierten Aminocarbonyl bei R¹ angegeben oder für Cyano,

R⁴ für Wasserstoff oder für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben,

R⁵ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von Phenyl bei R¹ angegeben,

R⁶ für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben, für Chlor, für Amino, Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl, die gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein können wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl, das mit diesen Resten substituiert ist, bei R¹ angegeben, für Cyano, für Nitro, für C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, für C₁-C₄-Alkyl carbonyl, für C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkyl carbonyl, für C₁-C₄-Alkyl sulfonyl, für C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkyl sulfonyl, für C₆-C₁₀-Arylsulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal mit C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann und

X⁰ für ein Äquivalent von Chlorid, Bromid, Sulfat, Methylsulfat, Acetat, Lactat, Tetrafluoroborat, Trichlorzinkat, Tetrachlorzinkat oder Tetrachlorferrat.

Bei besonders bevorzugten Farbstoffen der Formel (I) steht

R¹ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl, Hydroxy, Chlor, Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Amino, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann,

R² für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder Cyano substituiert sein kann

R³ für C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann oder für Cyano,

R⁴ für Wasserstoff oder für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Phenyl oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,

R⁵ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Chlor oder Cyano substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C₁-C₄-Alkyl, Chlor, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy sulfonyl, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,

R⁶ für Wasserstoff, für Chlor, für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein können, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein können, für Amino, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder

EP 0 624 628 A1

zweimal durch Cyano, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, für C₁-C₄-Alkyl carbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, für Phenylsulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann und

5 X^a die oben angegebene Bedeutung hat.

Bei ganz besonders bevorzugten Farbstoffen der Formel (I) steht

R¹ für Methyl, Ethyl oder Phenyl,

R² für Wassertoff, Methyl, Ethyl, Cyanomethyl, Aminocarbonylmethyl oder Phenyl,

10 R³ für Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzoxy carbonyl, Cyano oder Aminocarbonyl,

R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch eine Phenyl-, Cyano- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,

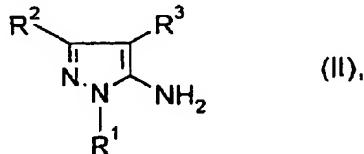
15 R⁵ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch eine Cyanogruppe substituiert sein kann, oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Amino, Cyano, Aminocarbonyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiert sein kann, wobei Amino gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann und

20 R⁶ für Wasserstoff, für Methyl oder Ethyl, die gegebenenfalls durch eine Cyano-, Methoxy-, Ethoxy-, Amino- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein können, wobei Amino gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Cyanomethyl, Cyanethyl, Methylphenyl oder Ethylphenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Cyanomethyl, Cyanethyl, Methylphenyl oder Ethylphenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für Methoxycarbonyl, für Ethoxycarbonyl, für Methylsulfonyl, für Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Aminosulfonyl in 5-Stellung und

25 X^a für ein Äquivalent von Chlorid, Acetat, Trichlorzinkat oder Tetrachlorferrat.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen der Formel (I), das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Verbindung der Formel (II)

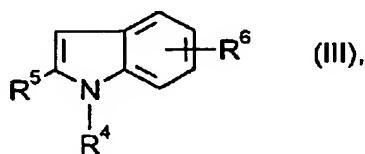
30



40

in der R¹, R² und R³ die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von Essigsäure und/oder Propionsäure diazotiert, das Diazotierungsprodukt mit einer Verbindung der Formel (III) umsetzt

45



55

in der R⁴, R⁵ und R⁶ die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben, kuppelt und die entstandenen Azofarbstoffe mit einem Methylierungsmittel in einem Lösungsmittel methyliert.

Die Diazotierung kann beispielsweise bei Temperaturen unter +10 °C, vorzugsweise unter +5 °C, die Kupplung beispielsweise bei Temperaturen unter +30 °C, vorzugsweise unter +25 °C und die Methylierung beispielsweise bei 40 bis 90 °C, vorzugsweise 70 bis 90 °C durchgeführt werden.

EP 0 624 628 A1

Die Reaktanden werden bevorzugt im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, man kann jedoch auch einen der Reaktanden im Überschuß einsetzen, beispielsweise die Kupplungskomponente in einer Menge von 1,01 bis 1,20 Mol, bezogen auf das Diazotierungsprodukt der Verbindung der Formel (II).

5 Methylierungsmittel können beispielsweise Dimethylsulfat, Methylchlorid, Methyliodid, Dimethylcarbonat und Phosphorsäuretrimethylester sein. Als Lösungsmittel für die Methylierung kommen z.B. N-Methylpyrrolidon und Dimethylformamid infrage.

Aus dem nach der Diazotierung, Kupplung und Methylierung vorliegenden Reaktionsgemisch kann man die Farbstoffe der Formel (I), z.B. isolieren, indem man das Reaktionsgemisch auf einen Überschuß Wasser austrägt, Kochsalz zufügt und den Farbstoff der Formel (I) durch Filtration abtrennt und gegebenenfalls 10 wäscht. In manchen Fällen fällt der Farbstoff der Formel (I), gegebenenfalls nach Abkühlung, direkt aus. Man kann dann auf die Zugabe von Kochsalz verzichten.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen der Formel (I) zum Färben und Bedrucken von Textilfasermaterialien. Hierfür sind besonders Textilfasermaterialien geeignet, die aus Polyacrylnitril, sauer modifizierten Polyamiden und/oder sauer modifizierten Polystyren bestehen oder eines oder mehrere dieser Materialien enthalten. Das Färben und das Bedrucken 15 solcher Materialien mit den Farbstoffen der Formel (I) kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch Textilfasermaterialien, die mit kationischen Diazacyaninfarbstoffen der Formel (I) gefärbt oder bedruckt sind.

Die erfindungsgemäßen kationischen Diazacyaninfarbstoffe ergeben brillante und farbstarke gelbe bis 20 orangefarbene Färbungen mit hohen Lichtechnheiten und guten Wasch-, Schweiß- und Dekaturechtheiten. Die Farbstoffe sind in einem großen pH-Bereich, z.B. von 2 bis 7, stabil und können gegebenenfalls mit anderen kationischen Farbstoffen kombiniert angewendet werden.

Gegenüber bekannten Diazacyaninfarbstoffen, beispielsweise solchen die der Formel (I) entsprechen, jedoch als Substituent R³ Wasserstoff oder Methyl enthalten (siehe z.B. US-A 3 585 128, US-A 3 515 715, 25 EP-A 55 224), zeichnen sich die erfindungsgemäßen Farbstoffe insbesondere dadurch aus, daß sie, falls sie in unbeabsichtigter Weise in die Umwelt geraten, dort eine stark verminderte Daphnien-, Fisch- und Algentoxizität aufweisen. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können deshalb mit weniger Aufwand transportiert werden.

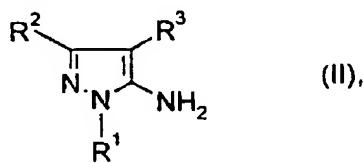
30 BeispieleBeispiel 1

a) Diazotierung

35 In 50 ml 96 Gew.-%iger Schwefelsäure wurden langsam 7,2 g Natriumnitrit eingetragen und 100 ml einer Mischung aus 1 Gew.-Teil Propionsäure und 5 Gew.-Teilen Essigsäure zugegeben. Bei einer Temperatur von weniger als +3 °C wurden langsam 10,9 g 1-Methyl-4-cyano-5-aminopyrazol und 100 ml des oben angegebenen Propionsäure-Essigsäure-Gemisches zugefügt. Es wurde noch 2 Stunden bei einer Temperatur von unter +3 °C nachgeführt.

40 b) Kupplung

14,5 g 1,2-Dimethylindol wurden in 100 ml des auch bei a) eingesetzten Propionsäure-Essigsäure-Gemisches gelöst und diese Lösung bei Temperaturen unter +5 °C langsam mit der gemäß a) hergestellten Diazoniumsalzlösung versetzt. Die vereinigten Lösungen wurden anschließend mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von 5 eingestellt, mit 1,5 l Wasser verdünnt, 10 Minuten verrührt und dann 45 abgesaugt. So wurden 21,9 g des Azofarbstoffs der Formel



55 erhalten.

c) Methylierung

11,1 g des gemäß b) erhaltenen Azofarbstoffs wurden in 100 ml N-Methylpyrrolidon mit 25 ml Dimethylsulfat 13 Stunden bei 80 °C methyliert. Danach wurde abgekühlt, abgesaugt und mit N-

EP 0 624 628 A1

Methylpyrrolidon gewaschen. Der feuchte Filterkuchen wurde in 400 ml 5 Gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung 2 Stunden bei Raumtemperatur verrührt. Dann wurde abgetrennt und der Niederschlag mit 5 Gew.-%iger Kochsalzlösung gewaschen. Es wurden 12,3 g des Farbstoffs der Formel (I) mit $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{CH}_3$, $R^5 = \text{CH}_3$ und $R^6 = \text{H}$ erhalten. Der λ_{max} -Wert dieses Farbstoffs betrug 6 458 nm.

Beispiele 2 bis 67

Diese Beispiele wurden analog Beispiel 1 durchgeführt. Dabei wurden die in der folgenden Tabelle 10 aufgeführten Produkte erhalten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 0 624 628 A1

Tabelle I

5	Beispiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	λ _{max}
	2	Me	H	COOEt	H	Me	H	424
10	3	Me	H	COOEt	Me	Me	H	435
	4	Me	H	COOEt	H	Ph	H	451
	5	Me	H	COOEt	Me	Ph	H	443
15	6	Me	H	COOEt	Me	4-Cl-Ph	H	442
	7	Me	H	COOEt	Me	4-OCH ₃ -Ph	H	453
	8	Me	H	COOEt	Me	Ph	5-Me	446
20	9	Me	H	COOEt	Me	Ph	6-Cl	439
	10	Ph	H	COOEt	H	Me	H	440
	11	Ph	H	COOEt	Me	Me	H	447
25	12	Ph	H	COOEt	H	Ph	H	461
	13	Ph	H	COOEt	Me	Ph	H	451
	14	Me	H	CN	H	Me	H	453
30	15	Me	H	CN	Me	Me	H	458
	16	Me	H	CN	H	Ph	H	480
	17	Me	H	CN	Me	Ph	H	451
35	18	Me	H	CN	Me	4-Cl-Ph	H	469
	19	Me	H	CN	Me	4-OCH ₃ -Ph	H	478
40	20	Me	H	CN	Me	Ph	5-Me	471
	21	Me	H	CN	Me	Ph	6-Cl	467
	22	Ph	H	CN	H	Me	H	465
45	23	Ph	H	CN	Me	Me	H	468
	24	Ph	H	CN	H	Ph	H	494
	25	Ph	H	CN	Me	Ph	H	481

50

55

EP 0 624 628 A1

Tabelle 1- 1. Fortsetzung

5	Beispiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	λ _{max}
10	26	Ph	Me	CN	Me	H	H	454
	27	Ph	Me	CN	Me	Me	H	463
	28	Ph	Me	CN	H	Ph	H	493
15	29	Ph	Me	CN	Me	Ph	H	480
	30	Me	Me	CN	H	Ph	H	480
20	31	Me	Me	CN	Me	Ph	H	468
	32	Me	Me	CN	H	Me	H	452
	33	Me	Me	CN	Me	Me	H	457
25	34	Ph	CH ₂ CN	CN	H	Ph	H	488
	35	Ph	CH ₂ CN	CN	Me	Ph	H	473
	36	Ph	CH ₂ CN	CN	H	Me	H	458
	37	Ph	CH ₂ CN	CN	Me	Me	H	464
30	38	Me	H	CONH ₂	H	Ph	H	463
	39	Me	H	CONH ₂	Me	Ph	H	459
	40	Me	H	CONH ₂	Me	Me	H	448
35	41	Ph	H	CONH ₂	H	Ph	H	476
	42	Ph	H	CONH ₂	Me	Ph	H	472
	43	Ph	H	CONH ₂	H	Me	H	460
40	44	Ph	H	CONH ₂	Me	Me	H	467
	45	Me	Me	COOEt	H	Ph	H	447
	46	Me	Me	COOEt	Me	Ph	H	442
45	47	Me	Me	COOEt	Me	Me	H	433
	48	Ph	Me	COOEt	H	Ph	H	429
	49	Ph	Me	COOEt	Me	Ph	H	423

60

55

EP 0 624 628 A1

Tabelle 1- 2. Fortsetzung

5	Beispiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	λ _{max}
	50	Ph	Me	COOEt	H	Me	H	418
10	51	Ph	Me	COOEt	Me	Me	H	424
	52	Me	Me	COOMe	Me	Me	H	432
	53	Ph	Me	COOMe	H	Ph	H	436
15	54	Ph	Me	COOMe	Me	Ph	H	444
	55	Ph	Me	COOMe	H	Me	H	414
	56	Me	CH ₂ CN	CN	H	Ph	H	472
20	57	Me	CH ₂ CN	CN	Me	Ph	H	466
	58	Me	CH ₂ CN	CN	H	Me	H	438
	59	Me	CH ₂ CN	CN	Me	Me	H	452
25	60	Me	Ph	CN	H	Ph	H	476
	61	Me	Ph	CN	Me	Ph	H	464
	62	Ph	Ph	CN	H	Ph	H	482
30	63	Ph	Ph	CN	Me	Ph	H	478
	64	Ph	Ph	CN	H	Me	H	454
	65	Ph	Ph	CN	Me	Me	H	463
35	66	Me	H	COOMe	H	Ph	H	461
	67	Me	H	COOMe	Me	Ph	H	442

40 Me = Methyl, Et = Ethyl, Ph = Phenyl

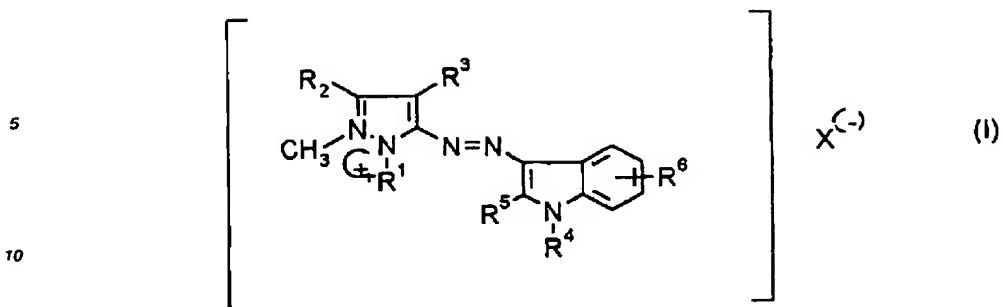
45 Patentansprüche

1. Kationische Diazacyaninfarbstoffe der Formel (I)

50

55

EP 0 624 628 A1



R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

R³ für gegebenenfalls substituiertes Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl oder Cyano,

R⁴ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

R⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Amino, Cyano, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxysulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Aminosulfonyl und

X⁰ für ein Äquivalent eines in der Farbstoffchemie üblichen Anions stehen.

30 2. Farbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I)

R¹ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, Hydroxy, Carbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Amino, Aminocarbonyl, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxysulfonyl, C₆-C₁₀-Arylsulfonyloxy-C₁-C₄-Alkyl der Formel Aryl-SO₂-O-alkyl-, Phenoxy sulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert ist,

wobei bei Phenylsubstituenten das Phenyl gegebenenfalls ein- bis viermal durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkoxy der Formel Aryl-alkoxy-, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Acetyl oder Benzoyl substituiert sein kann, Aminocarbonyl, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert sein kann, wobei bei Amino-, Aminocarbonyl- oder Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls jeweils ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann, oder

für Phenyl, das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkoxy der Formel Alkoxy-aryl-, Amino, Aminocarbonyl, C₁-C₄-Alkoxysulfonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₆-C₁₀-Arylsulfonyloxy-C₁-C₄-alkyl der Formel Aryl-SO₂-O-Alkyl-, Sulfonyl, Phenoxy sulfonyl, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Carboxyl substituiert ist,

wobei Aminosubstituenten gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein können und

wobei bei Aminocarbonyl- und Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls jeweils ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,

R² für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann wie bei der Definition von Alkyl bei R¹ angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann wie bei der Definition von Phenyl bei R¹ angegeben,

R³ für C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl substituierten Aminocarbonyl bei R¹ angegeben oder für Cyano,

EP 0 624 628 A1

5 R⁴ für Wasserstoff oder für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben,

10 R⁵ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von Phenyl bei R¹ angegeben,

15 R⁶ für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl bei R¹ angegeben, für Chlor, für Amino, Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl, die gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein können wie bei der Definition von C₁-C₄-Alkyl, das mit diesen Resten substituiert ist, bei R¹ angegeben, für Cyano, für Nitro, für C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, für C₁-C₄-Alkyl carbonyl, für C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkyl carbonyl, für C₁-C₄-Alkylsulfonyl, für C₆-C₁₀-Aryl-sulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal mit C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann und

20 X⁰ für ein Äquivalent von Chlorid, Bromid, Sulfat, Methylsulfat, Acetat, Lactat, Tetrafluoroborat, Trichlorzinkat, Tetrachlorzinkat oder Tetrachlorferrat stehen.

3. Farbstoffe nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I)

25 R¹ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl, Hydroxy, Chlor, Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Amino, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann,

30 R² für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder Cyano substituiert sein kann

35 R³ für C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann oder für Cyano,

40 R⁴ für Wasserstoff oder für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Phenyl oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,

45 R⁵ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Chlor oder Cyano substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C₁-C₄-Alkyl, Chlor, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy sulfonyl, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,

50 R⁶ für Wasserstoff, für Chlor, für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkoxy, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein können, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein können, für Amino, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Cyano, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, für C₁-C₄-Alkyl carbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, für Phenylsulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann stehen und

55 X⁰ die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat.

4. Farbstoff nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I)

60 R¹ für Methyl, Ethyl oder Phenyl,

65 R² für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Cyanomethyl, Aminocarbonylmethyl oder Phenyl,

70 R³ für Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzoxy carbonyl, Cyano oder Aminocarbonyl,

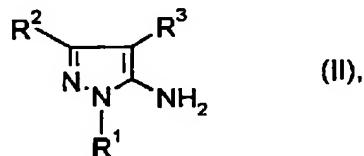
75 R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch eine Phenyl-, Cyano- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,

80 R⁵ für C₁-C₄-Alkyl, das gegebenenfalls durch eine Cyanogruppe substituiert sein kann, oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Amino, Cyano, Aminocarbonyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiert sein kann, wobei

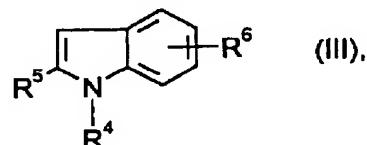
EP 0 624 628 A1

R⁶ Amino gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann und für Wasserstoff, für Methyl oder Ethyl, die gegebenenfalls durch eine Cyano-, Methoxy-, Ethoxy, Amino- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein können, wobei Amino gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Amino, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Cyanmethyl, Cyanethyl, Methylphenyl oder Ethylphenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für Methoxycarbonyl, für Ethoxycarbonyl, für Methylsulfonyl, für Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Aminosulfonyl in 5-Stellung und X⁰ für ein Äquivalent von Chlorid, Acetat, Trichlorzinkat oder Tetrachlorferrat stehen.

5. Verfahren zur Herstellung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II)



25 in der R¹, R² und R³ die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von Essigsäure und/oder Propionsäure diazotiert, das Diazotierungsprodukt mit einer Verbindung der Formel (III) umsetzt



35 in der R⁴, R⁵ und R⁶ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, kuppelt und die entstandenen Azofarbstoffe mit einem Methyllierungsmittel in einem Lösungsmittel methyliert.

40 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazotierung unter +10 °C, die Kupplung unter +30 °C und die Methylierung bei 40 bis 90 °C durchführt.

45 7. Verfahren nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kupplungskomponente in einer Menge von 1,01 bis 1,20 Mol, bezogen auf das Diazotierungsprodukt der Verbindung der Formel (II) einsetzt.

50 8. Verwendung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen des Anspruchs 1 zum Färben und Bedrucken von Textilfasermaterialien.

55 9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Textilfasermaterialien um solche handelt, die aus Polyacrylnitril, sauer modifizierten Polyamiden oder sauer modifizierten Polystern bestehen oder eines oder mehrere dieser Materialien enthalten.

60 10. Textilfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit kationischen Diazacyaninfarbstoffen des Anspruchs 1 gefärbt oder bedruckt sind.

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 6398

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)
D, X	US-A-3 585 182 (J.M. STRALEY ET AL.) * Spalte 4, Zeilen 9-70; Spalte 5, Zeilen 41-48 * * Spalte 27, Zeile 20 - Spalte 28, Zeile 31; Beispiele 69,70 *	1-10	C09B44/14 //D06P3/24, D06P3/52, D06P3/70, D06P1/41
D, Y	---	5-10	
Y	DE-A-26 43 639 (PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN) * Seite 7, Absatz 3 - Seite 8, Absatz 1; Ansprüche 3,4 *	5-10	
A, D	US-A-3 515 715 (J.M. STRALEY ET AL.) * Ansprüche; Beispiele *	1-10	
A, D	EP-A-0 055 224 (CIBA-GEIGY AG.) * Beispiele 1,7,8,9 *	1-10	
A	FR-A-1 486 066 (J.R. GEIGY S.A.) * Zusammenfassung; Ansprüche *	1-10	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.CLS)			
C09B			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercherort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	25. August 1994	Ginoux, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugehörige Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderer Quelle angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überlappendes Dokument			